

## УСТРОЙСТВА И ИЗДЕЛИЯ НА ОСНОВЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

УДК 537.874.72

### ТЕРМИНАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗНЫХ ДЕТЕКТОРОВ ПРОТОНОВ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩЕЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ТОКОВ УТЕЧКИ

© 2022 г. В. С. ЩербакOVA<sup>1,\*</sup>, А. В. Голованов<sup>1</sup>, Д. Д. Приходько<sup>1</sup>,  
С. А. Тарелкин<sup>1</sup>, М. Г. Бондаренко<sup>1</sup>, Н. В. Лупарев<sup>1</sup>, С. Г. Буга<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Троицк, Москва, Россия

\*E-mail: scherbakova.vs@phystech.edu

Поступила в редакцию 06.12.2021 г.

После доработки 20.12.2021 г.

Принята к публикации 07.01.2022 г.

Исследована терминация поверхности алмазных детекторов времени пролета высокоэнергетичных протонов кислородсодержащей плазмой для снижения токов утечки. Для этого на поверхности алмаза были изготовлены электрические контакты из платины сложной формы при помощи магнетронного осаждения и взрывной фотолитографии и исследованы их вольт-амперные характеристики. Исследованы темновые токи утечки предположительно по поверхностным состояниям алмаза, которые образовались из-за нарушения терминации поверхности. Разработаны методы снижения токов утечки на 2–3 порядка без использования высокотемпературного отжига при помощи обработки поверхности в кислородсодержащей плазме. В результате обработки токи утечки всех изготовленных детекторов не превышали 200 пА при напряжении до  $\pm 850$  В, что соответствует требованиям, предъявляемым к детекторам данного типа.

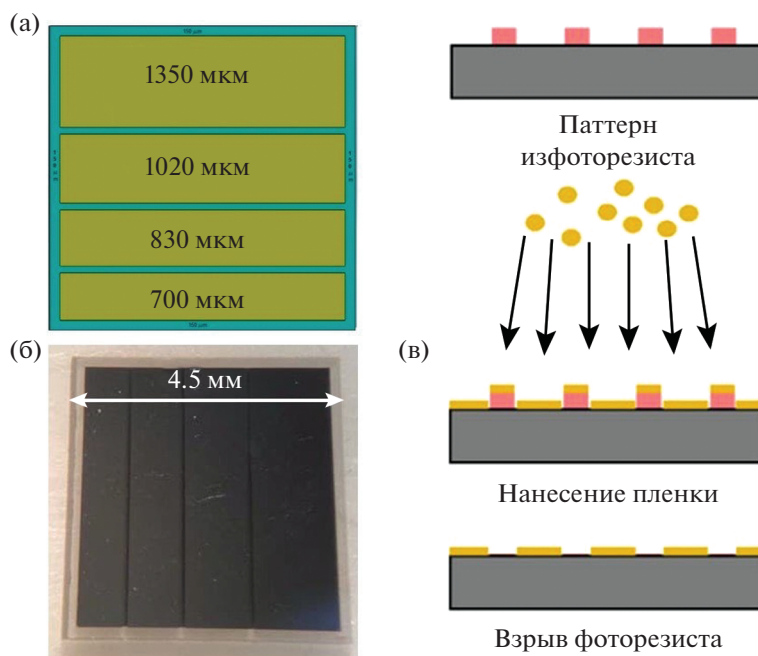
DOI: 10.56304/S1992722322040215

#### ВВЕДЕНИЕ

Синтетический алмаз выделяется на фоне других широкозонных полупроводников комплексом уникальных свойств, в числе которых высочайшая радиационная, химическая и физическая стойкость [1–3]. Это делает его перспективным материалом для экстремальной и силовой электроники, в том числе детекторов элементарных частиц. Преобразователи энергии  $\beta$ -излучения изотопов на основе монокристаллов синтетического алмаза продемонстрировали практически 100%-ный сбор заряда при прохождении высокоэнергетичных ионизирующих  $\beta$ -частиц даже без приложения внешнего поля [4, 5]. Алмаз имеет ширину запрещенной зоны 5.5 эВ, поэтому детекторы на основе алмаза имеют гораздо меньший уровень темнового тока, чем традиционно используемые детекторы на основе кремния, и поэтому не требуют дополнительного охлаждения. Высокая подвижность носителей заряда  $\sim 2000$  см<sup>2</sup>/Вс [6–8] в алмазе может обеспечить быстрое действие детекторов до 10 нс.

Ионизационные алмазные детекторы успешно применяются для регистрации упруго рассеянных протонов больших энергий на детекторе TOTEM в составе Большого адронного коллайдера [9]. Назначением детекторов в эксперименте

TOTEM является определение координаты и времени пролета ионизирующей частицы через алмазную пластину с высокой точностью. Для этого на противоположных сторонах алмазной пластины толщиной  $\sim 500$  мкм располагаются электрические контакты. Каждый контакт подключается к быстродействующей электронике для регистрации времени пролета протона через область алмаза под данным контактом с высокой временной точностью. Протон высокой энергии (до 13 ТэВ) при пролете через алмаз является минимально-ионизирующей частицей, слабо взаимодействующей с материалом [9], и создает на своем пути небольшое количество электронно-дырочных пар  $\sim 5000$  шт (13 пар/мкм). Таким образом, в объеме алмаза на пути следования частицы за время 2 пс создается заряд ( $\sim 10^{-15}$  Кл), вызывающий ток около 1 мкА, который следует определить с высокой временной точностью ( $\sim 50$  пс). Для повышения временной точности детектирования к контактам ионизационного алмазного детектора прикладывают высокое напряжение (до 800 В), чтобы электрическое поле внутри материала вызвало быстрый сбор всех рожденных носителей заряда. В этом случае важно, чтобы темновой ток детектора (ток утечки при рабочем напряжении) составлял не более 1 нА во всем диапазоне напря-



**Рис. 1.** Схема электрических контактов для детектора с четырехполосным верхним контактом (а); верхний контакт изготовленного детектора (б); принципиальная схема процесса создания металлических контактов (в).

жений, так как повышение фонового уровня приводит к большей временной неопределенности токового импульса, вызванного пролетом протона.

Известно, что алмазные пластины, выращенные методом химического осаждения из газовой фазы, имеют высокую химическую чистоту [10, 11]. Это обеспечивает достаточно низкий уровень темнового тока и препятствует поляризации детектора (накоплению заряда на примесных центрах) [12]. Однако зачастую возникает токовая утечка по поверхностным состояниям, связанным с терминацией поверхностных связей [13–15], которая определяется взаимодействием поверхности детекторов с технологическими жидкостями и газами в процессе их изготовления. Для терминации поверхностных связей алмаза кислородом и финальной очистки поверхности перед нанесением на нее электрических контактов обычно проводится высокотемпературный отжиг алмазов на воздухе [6].

В настоящей работе выявлено, что без высокотемпературного отжига алмаза перед нанесением металлических контактов детекторы демонстрируют значительные электрические утечки до 1 мкА при 800 В. Предположительно, появление таких утечек связано со случайной терминацией поверхности алмаза, приводящей к поверхностной проводимости между контактами детектора. Для создания преимущественно кислородной терминации поверхности алмаза и устранения поверхностной проводимости была применена

обработка поверхности в кислородсодержащей плазме и исследованы зависимости электрических характеристик детекторов от времени травления.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Ввиду небольшого размера детекторов их располагают последовательно с удалением от прямого пучка. Отсюда возникают требования к конструкции полоскового алмазного детектора такого типа:

- точность изготовления контактов не хуже 10 мкм для хорошего определения координаты области под контактом;

- отступ от края алмазной пластины не более 150 мкм (этот отступ определяет минимальное расстояние между контактами соседних детекторов).

Требовалось изготовить электрические контакты следующей формы: один из контактов (нижний) сплошной на всю площадь пластины с отступом от края пластины ~150 мкм; второй (верхний) представлял собой две или четыре полосы с аналогичным отступом от края ~150 мкм и расстоянием между пластинами ~150 мкм (рис. 1а, 1б).

Материалом электрических контактов для детекторов является платина – благородный металл, для которого невозможно селективное химическое травление, поэтому для придания кон-

тактам нужной формы используется “взрывная” (*lift-off*) фотолитография, схема которой приведена на рис. 1в: на поверхности алмазной пластины формируется паттерн из фоторезиста, на который сверху наносится металлизация, после чего фоторезист удаляется (взрывается) в специальном растворе вместе с ненужной металлизацией.

Для паттерна из фоторезиста нагрев до высоких температур разрушителен, поэтому применять стандартный отжиг в кислородной атмосфере для кислородной терминации алмазной поверхности непосредственно перед напылением литографических контактов невозможно, что возвращает к проблеме возникновения утечки по поверхностным состояниям, о которой говорилось выше.

Изготовление электрических контактов для создания алмазных детекторов проводили по следующему алгоритму.

1. Отмывка последовательно в растворе поверхностно-активного вещества (ПАВ), ацетоне и изопропиловом спирте при ультразвуковом воздействии.

2. Промывка деионизованной водой и сушка сухим азотом. Все работы с образцами после отмывки проводили в условиях чистых комнат класса 5 ISO, а для транспортировки за пределами чистого помещения пластины помещали в герметичную упаковку.

3. Отжиг алмазных пластин на воздухе при температуре 650°C в течение 20 мин.

4. Фотолитография прямого письма на одной из сторон алмазной пластины на установке Heidelberg  $\mu$ PG101 [16] с позитивным фоторезистом ФП-3515-27 (НИОПИК). На пленку фоторезиста экспонировали необходимый шаблон, задающий форму контактам (рис. 1а). Затем проэкспонированные области химически удаляли в проявителе ПП-51 МС (НИОПИК).

5. Платиновую металлизацию толщиной 30 нм наносили методом магнетронного напыления на установке AJA ORION 8. Для обеспечения адгезии платины к алмазу остатки фоторезиста перед напылением удаляли плазмохимической очисткой в кислородной ( $O_2$ ) плазме ВЧ емкостного разряда (мощность – 20 Вт, давление – 60 мТорр, смещение ~150 В, время чистки – 20 мин), реализуемой в загрузочном шлюзе напылительной установки [17].

6. После напыления проводили “взрыв” фоторезиста в N-метилпирролидоне при ультразвуковом воздействии, после чего пластины еще раз отмывали аналогично пунктам 1, 2.

7. Повторение пунктов 4–6 для формирования контакта на второй стороне пластины.

Всего было изготовлено 20 образцов алмазных детекторов. Пример внешнего вида детектора приведен на рис. 1б.

Исследование характеристик детекторов проводили путем измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) с разверткой по напряжению от –850 до +850 В. В качестве источника напряжения использовали FUG 6500, напряжение на образце дополнительно измеряли при помощи нановольтметра Keithley 6485, подключенного через делитель напряжения, ток измеряли при помощи пикоамперметра Keithley 2182А. Ток ограничивали при помощи резистора в 1 ГОм, соединенного последовательно с образцом. При нормальных характеристиках детектора его сопротивление составляет >1 ГОм, и резистор в 1 ГОм не имеет значительного влияния на общее сопротивление в цепи. В случае сильной утечки через образец такой резистор ограничивает протекающий ток на уровне ~1 мкА и предохраняет от повреждения детектор в случае пробоя. Электрическая схема представлена на рис. 2б.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измерение ВАХ детекторов сразу после изготовления показало, что часть детекторов демонстрирует утечку, превышающую 1 нА. Соответствующие примеры ВАХ представлены на рис. 2а.

Отметим, что характер утечки различается на разных образцах. Выделены два типа утечек: пробойный тип, когда происходит резкий (более чем в 10 раз) скачок тока при некотором значении напряжения, и утечки, при которых ток монотонно растет с напряжением, но превышает установленную границу в 1 нА. Как в первом, так и во втором случае утечки достигали 1 мкА, т.е. сопротивление детектора падало ниже 1 ГОм, что более чем на 3 порядка ниже минимально допустимого.

По-видимому, появление утечек может быть вызвано следующими причинами: загрязнение поверхности и нарушение преимущественно кислородной терминации поверхности вследствие взаимодействия алмаза с различными химическими веществами в процессе отмывки и фотолитографии. Оба эти механизма носят случайный характер, что соответствует наблюдаемому разбросу характеристик детекторов.

Для устранения возможных загрязнений провели еще одну отмывку образцов в ПАВ и ацетоне. Затем образцы нагревали до 250°C на 30 мин для десорбции остатков ацетона и других органических загрязнений с поверхности.

Терминацию поверхности алмаза кислородом стандартно проводят путем отжига при 650°C в воздухе. Для восстановления потенциально нарушенной терминации поверхности было решено провести обработку поверхности в кислородсо-

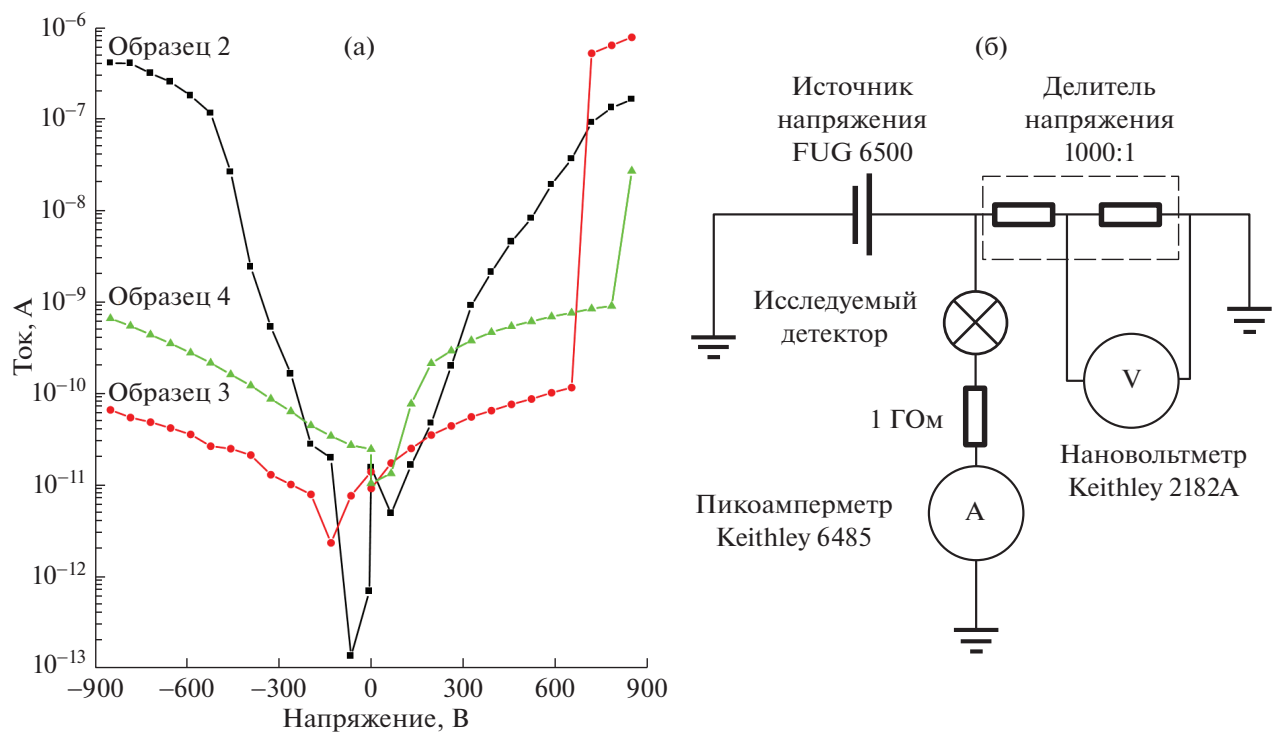


Рис. 2. Примеры ВАХ изготовленных детекторов 2–4 (а); электрическая схема измерения ВАХ (б).

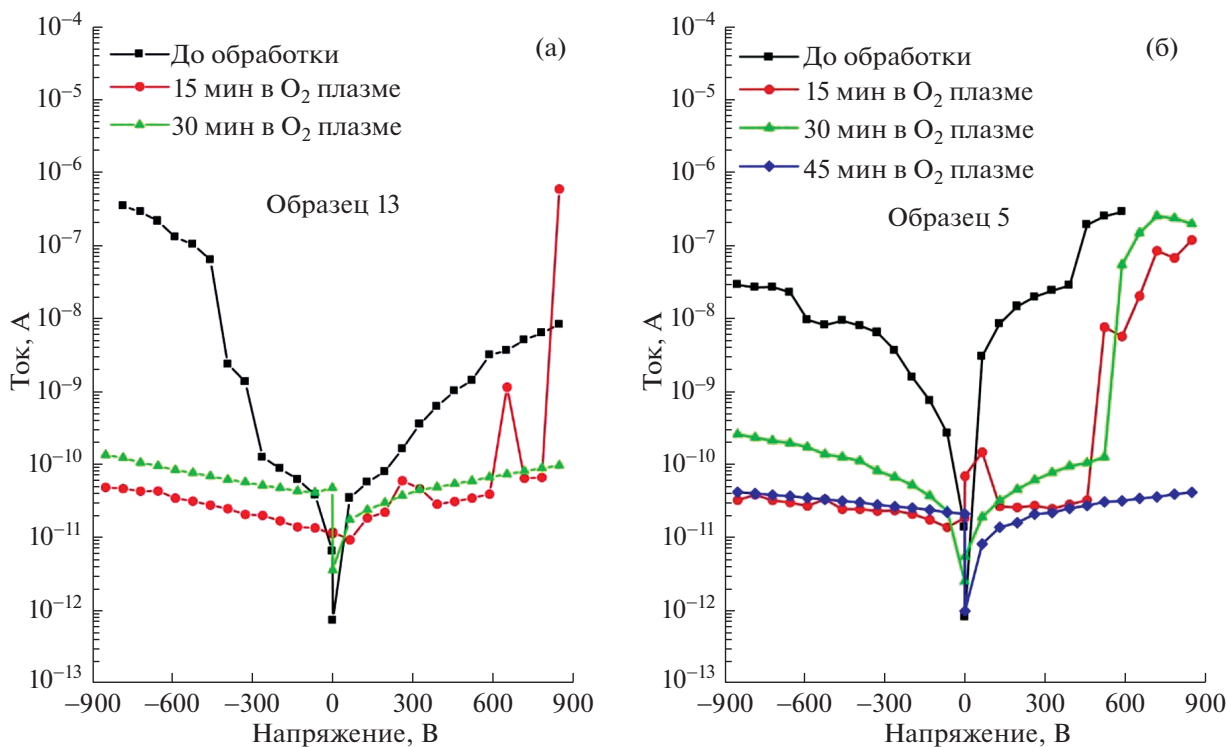


Рис. 3. Изменение ВАХ детекторов в результате поверхностной термации кислородной плазмой при различной длительности процесса для образцов 13 (а) и 5 (б).

держущей плазме. Обработку проводили в загрузочном шлюзе напылительной установки AJA ORION 8 аналогично травлению перед напылением контактов ( $O_2$ , мощность – 20 Вт, давление – 60 мТорр, смещение ~150 В) [17]. Травление проводили последовательно по 15 мин с каждой стороны детекторов, после чего измеряли ВАХ.

Показано, что травление в течение 45 мин привело к улучшению характеристик всех детекторов. Утечка на всех детекторах после обработки не превышала 200 пА. На рис. 3 представлены примеры изменений ВАХ детекторов при плазменной обработке.

Улучшение характеристик вследствие плазменной обработки поверхности подтверждает предположение о том, что утечки связаны с нарушением кислородной термации поверхности и появлением поверхностной проводимости, а не с появлением проводимости в объеме алмаза. Неожиданным фактом оказалось то, что поверхностные утечки могут быть достаточно большими >1 мкА при 850 В. Это говорит о важности контроля термации поверхности алмаза при изготовлении детекторов, особенно рассчитанных на работу при высоких напряжениях.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выявлено, что взаимодействие алмаза с химическими реактивами в ходе различных технологических процессов изготовления металлических контактов может приводить к случайному изменению термации поверхности и вызывать появление поверхностной проводимости. Обработка поверхности алмаза кислородсодержащей плазмой позволяет восстановить кислородную термацию. В отличие от высокотемпературного отжига на воздухе, плазменная обработка может применяться даже когда на алмаз нанесены металлические контакты, так как она не приводит к их разрушению.

В результате обработки поверхности алмаза в кислородсодержащей плазме были устранены утечки в изготовленных алмазных детекторах. Темновой ток утечки в детекторах после обработки не превышал 200 пА в диапазоне напряжений от –850 до +850 В.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта РФФИ-ГФЕН № 20-52-53051.

При выполнении работы использовали оборудование ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ “Исследования

наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shvyd'ko Y., Blank V., Terentyev S.* // MRS Bull. 2017. V. 42. № 06. P. 437. <https://doi.org/10.1557/mrs.2017.119>
2. *Khmelnitsky R.A., Talipov N., Chucheva G.V.* Synthetic diamond for electronics and optics. IKAR Publishing House, 2017. 227 p.
3. *Yang N.* Novel Aspects of Diamond: From Growth to Applications Cham: Springer International Publishing, 2019. P. 121.
4. *Bormashov V.S., Troshiev S.Yu., Tarelkin S.A.* // Diam. Relat. Mater. 2018. V. 84. P. 41. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.03.006>
5. *Polyakov A., Smirnov N., Tarelkin S. et al.* // Mater. Today Proc. 2016. V. 3. P. S159. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.02.027>
6. *Bormashov V.S., Tarelkin S.A., Buga S.G. et al.* // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 15. P. 1469. <https://doi.org/10.1134/S0020168518150037>
7. *Crnjac A., Skukan N., Provatos G. et al.* // Materials. 2020. V. 13. № 11. P. 2473. <https://doi.org/10.3390/ma13112473>
8. *Jansen H., Dobos D., Eisel T. et al.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. № 17. P. 173706. <https://doi.org/10.1063/1.4802679>
9. *Berretti M.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip. 2017. V. 845. P. 32. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2016.04.068>
10. *Бормашов В.С.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. С. 42.
11. *Friel I., Clewes S.L., Dhillon H. et al.* // Diam. Relat. Mater. 2009. V. 18. № 5–8. P. 815. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2009.01.013>
12. *Souw E.-K., Meilunas R.J.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip. 1997. V. 400. № 1. P. 86. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(97\)00963-7](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(97)00963-7)
13. *Sque S., Jones R., Briddon P.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. № 8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.085313>
14. *Deferme W., Mackova A., Haenen K.* // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. № 6. P. 063701. <https://doi.org/10.1063/1.3556748>
15. *Navas J., Daniel A., Carlos P. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 433. P. 418. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.065>
16. *Golovanov A.V., Luparev N.V., Tarelkin S.A. et al.* // Phys. Status Solidi A. 2021. V. 218. № 5. P. 2000206. <https://doi.org/10.1002/pssa.202000206>
17. *Golovanov A.V., Luparev N.V., Sorokin B.P.* // Izvestiya VUZov. Chem. Chem. Technol. 2020. V. 63. № 11. P. 46. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206311.6232>